

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-021604

(43)Date of publication of application : 28.02.1981

(51)Int.Cl.

B01D 13/00

(21)Application number : 54-095086

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.07.1979

(72)Inventor : UEMURA TADAHIRO

HARUMIYA NORIO

KURIHARA MASARU

(54) SEPARATION OF LIQUID BY SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain the separating capacity of the semipermeable composite membrane for a long period of time by adding a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and a manometric agent for ions of heavy metal to a treating liquid in the separation and recovery of inclusions from liquid by a reverse osmosis method using the specific semipermeable composite membrane.

CONSTITUTION: In the manufacture of pure water by recovering valuables present in industrial water, sea water, etc., the semipermeable thin membrane consisting of a bridged polymer of furfuryl alcohol is formed on the surface of a porous supporting membrane consisting of polysulfone by coating it with an aqueous solution containing furfuryl alcohol and an acid catalyst, e.g., sulfuric acid, followed by polymerization by heating, and the composite membrane thus obtained is used as a barrier layer. In this case, to the treating liquid 5W100ppm of a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and 20W500ppm of the heavy metal manometric agent, e.g., ethylenediamine tetraacetic acid, etc., are added. Thus, the separating capacity of the said composite membrane can be maintained for a long period of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)
 ⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
 昭56-21604

⑯ Int. Cl.³
 B 01 D 13/00

識別記号
 1 0 2

庁内整理番号
 7433-4D

⑰ 公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ
 株式会社滋賀事業場内

⑲ 特 願 昭54-95086

⑳ 発 明 者 梶原 毅

㉑ 出 願 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ
 株式会社滋賀事業場内

㉒ 発 明 者 植村 忠廣

㉓ 出 願 人 東レ株式会社

大津市園山一丁目1番1号東レ
 株式会社滋賀事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目
 2番地

㉔ 発 明 者 春宮 紀穂

明 記 号

1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

2. 特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性隔壁を設けた複合膜を用いて液体を分離する乾燥して、被処理液に浸漬乾燥、広範囲乾燥およびまたは至微細孔をならびに金属イオンの剝離剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

3. 発明の利便性説明

本発明は特定の半透性複合膜を用いて逆浸透法により被処理液を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、酢酸セルロース膜に代表されるロブ (Loeb) 膜とポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、酢酸セルロースなどからなる支持体膜上に隔壁層としてフルフルアルコールの架橋重合体からなる隔壁を設けた複合膜 (米国特許第3926795号)、ポリアミド系支持体膜上に隔壁ポリエチレンイミンからなる隔壁層を設けた半透性複合膜 (特開昭52-127481号公報) などによって代表される半透性の複合膜 (コンポジット・ノンブラン) が知られているが、特許従前の複合膜は酢酸セルロース系のロブ型膜に比べて、酸、アルカリおよび溶媒物による加水分解を受けやすく、乾燥による膜性能の低下がないこと、さらに支持体膜と隔壁層を構成する半透性膜をそれぞれ別々に製造して、両者の膜性能を向上させることができないという欠点がある。

などを硫酸などの酸の存在下重合して得られる架橋重合体を降膜層とする複合膜が卓越した選択的分離能を有することを見出し、先に提案した。

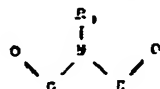
しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などを逆浸透膜とする液体分離法においては、該海水あるいは工業用水に含まれる微生物や腐蝕または貝類などが逆浸透膜に被処理膜を浸蝕するための害に付着、蓄積するのを防止する必要がある。そのために、該海水または工業用水中には塩素が混入され、海水や工業用水中の微生物、藻類、貝類に起因するトラブルを防止するのが普通である。しかるに、前記フルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を降膜層とする複合膜によつて培養含有加処理原液を長期間に亘つて処理すると、その卓越した選択的分離能が低下してくるという工芸上の問題があった。

本発明者らはこの被処理原液にもとづくフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を降膜層とする半透性複合膜（以下、 PA 系複合膜という）の膜性能の低下について鋭意検討を行なつた

- 3 -

膜上にフルフリルアルコールと硫酸などの酸触媒を含む水溶液を塗布して加熱重合せしめ、フルフリルアルコールの架橋重合体からなる降膜を形成せしめ複合膜、フルフリルアルコールとイソシヤヌル酸、イソトレオール、ソルビトールなどの多価アルコールならびに硫黄からなる反応成分を含む溶液を支持体膜上に塗布し、加熱重合せしめて得られる複合膜を挙げることができる。特に本発明に用いる PA 系複合膜としては本発明者らが先に提案した特願昭33-14046号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

。次の一般式Aで示される化合物



特願昭50- 21604(2)

酸触媒、該 PA 系複合膜の選択的分離能を低下させることなく、工業的に逆浸透分離膜として使用し得る本発明を見出したものである。

すなわち、本発明の目的は PA 系複合膜の卓越した選択的分離能を長期間に亘つて、実質的に低下させることなく、逆浸透膜を液体分離する方法を提供することにある。他の目的は PA 系複合膜を逆浸透膜とする液体分離法において、尚に付着腐蝕や損傷を抑制を必要とせず、大規模な液体分離手段として容易に実施できる液体分離膜を提供することにある。

このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的に以下に詳述する方法によつて工業的に有利に達成することができる。

本発明に用いられる逆浸透膜は PA 系複合膜であり、具体的に前記特許請求の範囲3926798号明細書に記載されているポリメルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、好ましくは、ポリメルホンからなる五環体

- 4 -

またはグリンジル基を有する炭素数2～5の有機基である)

- ・前記Aの化合物の分子間結合物
- ・前記Aの化合物と炭素数2～3のエポキシ化合物、炭素数2～8の多価アルコール、ポリニテレンオキサイドまたはホルムアルデヒドから選ばれる少なくとも1種との混合物
- ・前記Aの分子間結合物と炭素数2～8の多価アルコール、炭素数2～17の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびクトラヒドコフルフリルアルコールから選ばれる少なくとも1種との混合物

前記Aの化合物の具体例としては、1,3,3-トリス(ア-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸(以下、TEBICと略す)、ビス(2-ヒドロキ

は経済上制約となることは明らかであり、工業的ではない。

さらに詳しく見ると、本発明においては、必ずしも処理後溶液中の蓄存陰量に見合う量の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩を添加しなくても重金屬イオン処理剤が共存すれば、PAA系複合膜の膜性能の低下を顕著に抑制できるという点であり、したがって、亜硫酸塩および/または亜硫酸塩の添加量を可及的に少なくすることができるとする。

これに対して本発明によれば、

(1) 脱塩率が少なくとも98%、透過水速度が少なくとも $0.05 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ という優れた選択分離性能を有するPAA系複合膜を用いて処理原水を長時間連続分離しても、その初期の膜性能が実質的に低下しない。

(2) 処理原水にあらかじめ所望の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩を並びに重金屬イオン処理剤を添加しておくだけで継続的に長時間液体分離処理を行えばよく、操作が簡便で、省

-11-

実施例56-21804(4)

別添図を必要とせず、従来の逆浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

などPAA系複合膜の実用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例1より、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

55%の塩化ナトリウム、500 ppmのエチレンジアミン四酢酸ナトリウム(EDTA)、50 ppmの亜硫酸ナトリウムを含む水溶液をpH 4.5に調整して、逆浸透膜の処理原水とし、循環方式で、スルホン化ポリフルオロアルコール系逆浸透膜(米国特許第3726798号によつて作つた)の性能を連続的に測定した。24時間後の性能は、食塩排除率99.37%、透水量 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。測定を2000時間継続して、評価したところ、食塩排除率99.38%、透水量 $0.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ とはほとんど変化しなかつた。この間原水は約4日毎に新しいものと交換して、劣化を防いだ。

-12-

比較例1

EDTAを含く却えたい以外は、実施例1と同じ様、同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.40%、透水量 $0.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた性能は2000時間後、食塩排除率99.7%、透水量 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ となり、食塩排除率は維持されなかつた。

実施例2

実施例1のEDTAの代わりにクエン酸500 ppmを加えた原水を用いて、実施例1と同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.35%、透水量 $0.23 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた性能は、3000時間後も実質的に維持された。

比較例2

実施例1において、亜硫酸ナトリウムを加え

つた。

特許代理人 東レ株式会社

昭 61.9.10 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第 95086 号(特開 昭 56-21604 号, 昭和56年 2月 28日 発行 公開特許公報 56-217 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B01D 13/00	102	9014-40

明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。
「亜硫酸ガスは水に添加すると水のpHによって重亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り扱い上亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で添加するの

手続補正書

昭和 年 月 日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第95086号

2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊 藤 昌 高

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の箇

および「発明の詳細な説明」の箇

7. 補正の内容

別 紙

特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離するに際して、被処理液体に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)